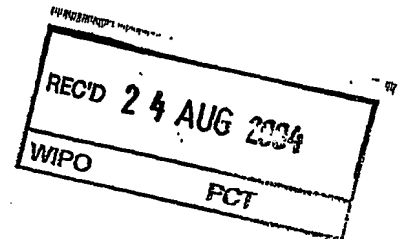


**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:**

103 31 709.0

**Anmeldetag:**

11. Juli 2003

**Anmelder/Inhaber:**

NFT Nanofiltertechnik GmbH,  
61348 Bad Homburg/DE

**Bezeichnung:**

Filterelement und Verfahren zu dessen Herstellung

**IPC:**

B 01 D 71/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. Juli 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

**Stanschus**

BEST AVAILABLE COPY

PATENTANWALT  
DR. TAM AXEL VON BÜLOW  
DIPL.-ING., DIPL.-WIRTSCH.-ING.  
EUROPEAN PATENT AND  
TRADEMARK ATTORNEY

BÜLOW

PATENTANWALTSKANZLEI

MAILÄNDER STR. 13  
D-81545 MÜNCHEN  
TELEFON: +49 (0) 89 / 64 23 094  
TELEFAX: +49 (0) 89 / 64 63 42  
E-MAIL: buelow@vonbuelow.com

BÜLOW.PATENTANWALTSKANZLEI · MAILÄNDER STR. 13 · D-81545 MÜNCHEN

N F T Nanofiltertechnik GmbH  
Marienbaderplatz 18

D-61348 Bad Homburg v.d.H.

BANKVERBINDUNGEN

HypoVereinsbank AG  
(BLZ 700 202 70)  
Kto.Nr. 35 927 492

Dresdner Bank AG  
(BLZ 700 800 00)  
Kto.Nr. 520 788 500

Postbank  
(BLZ 700 100 80)  
Kto.Nr. 28 09 47-806

VAT-DE 129 631 694

Ihr Zeichen/Your Ref.

Unser Zeichen/Our Ref.

Datum/Date

H181-11-DE  
vB/ha

11. Juli 2003

Filterelement und Verfahren zu dessen Herstellung

5

Beschreibung

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Filterelement, insbesondere einen Membranfilter und ein Verfahren zu dessen Herstellung.

15

Filterverfahren lassen sich im wesentlichen zunächst in eine sogenannte Kuchenfiltration, Tiefenfiltration sowie Oberflächenfiltration unterteilen. Während bei der Kuchenfiltration ein sich auf einer relativ groben Unterlage bildender Filterkuchen die Filtration übernimmt und bei der Tiefenfiltration die überwiegende Filtrationswirkung mechanisch und adsorptiv im Innern eines Filtermediums stattfindet, erfolgt bei der Oberflächenfiltration die überwiegende Filtrationswirkung mechanisch durch Abtrennen

20

von z.B. Feststoffpartikeln auf der Oberfläche eines Filtermediums, wie z.B. eines Filterelementes.

Das Filterelement gemäß der vorliegenden Erfindung betrifft die Oberflächenfiltration, bei der die Anströmung des Filters entweder im wesentlichen senkrecht zur Filteroberfläche (sog. "statische oder auch Dead-end-Filtration") oder im wesentlichen parallel zur Filteroberfläche (sog. "Crossflow-Filtration") stattfinden kann.

Bei der statischen Filtration bildet das Retentat (die zurückgehaltenen Stoffe) im Laufe der Filtration einen sogenannten Filterkuchen, in dem zunehmend Tiefenfiltration stattfindet und der den Filterdurchsatz im Laufe der Zeit reduziert. Der Kuchenbildung wird durch oberflächenparallele Überströmung des Filtermediums entgegengewirkt.

Für die Oberflächenfiltration eignen sich besonders Membranfilter. Heutzutage überwiegend eingesetzte Membranfilter weisen z.B. Polymermembranen (z.B. aus Polyester, PP-Polyester, PVDF = Polyvinylidenfluorid etc.) oder keramische Membranen (z.B. aus Zirkoniumoxid, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etc.) auf. Derartige Membransysteme weisen allerdings zahlreiche Nachteile auf. So ist deren Verteilung des "Porendurchmessers" verhältnismäßig breit, was keine gute sogenannte Trennschärfe der Membran zur Folge hat. Eigentlich zurückzuhaltende Stoffe können dann die Membran passieren. Bei keramischen Membranen trifft man außerdem auf das Problem des verhältnismäßig geringen Durchsatzes, da bei diesen verhältnismäßig lange "Poren" (im Vergleich zu den "Porendurchmessern"; also eher Kanäle) mit hohem Strömungswiderstand vorhanden sind. Darüber hinaus sind solche Membranfilter hinsichtlich chemischer Beständigkeit und Temperaturbeständigkeit beschränkt. Bei einigen der erwähnten Membransysteme kommt wegen der verhältnismäßig unebenen bzw. rauhen Membranoberfläche noch das Problem einer leichten Kuchenbildung (selbst im Crossflow-Betrieb) hinzu. Einige der genannten Membransysteme sind darüber hinaus hinsichtlich

des maximalen Differenzdrucks über die Membran beschränkt.

In den letzten Jahren wurden Membranfilter auf der Basis von z.B. Si bzw.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  etc. vorgeschlagen, die mit Hilfe von Ätz- und Lithographieverfahren hergestellt werden.

Ein Beispiel hierzu ist in dem Patent US 5,543,046 beschrieben. Hierin wird ein Verfahren zur Herstellung einer anorganischen Membran beschrieben, die auf einem makroporösen Träger mit einer zunächst dazwischen angeordneten "flattening layer" durch z.B. CVD- oder Sputterverfahren aufgebracht wird. Statt der "flattening layer" wird in einer alternativen Ausführungsform auch ein mechanischer Polierprozeß erwähnt. Die "flattening layer" wird nach Ausbildung der Poren entfernt.

Ein weiteres Beispiel ist in dem Patent US 5,753,014 beschrieben. Hier werden ein Membranfilter und ein Verfahren zu dessen Herstellung beschrieben, bei dem der makroporöse Träger auch aus einem anorganischen Material, wie z.B. Si, SiC,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  etc., bestehen kann. Die Membran kann auch hier aus Polytetrafluorethylen (PTFE), Si, C,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , einem Metall oder z.B. Stahl bestehen. Auch bei diesem Verfahren werden die Poren in die Membranschicht geätzt mit Hilfe von Techniken, wie sie z.B. aus der Halbleitertechnik seit langem bekannt sind. Nach Ausbildung der Poren wird durch vollständiges rückseitiges Ätzen der Trägerschicht die Membran freigelegt. In einer alternativen Ausführungsform kann die Trägerstruktur auch vor Herstellung der Membran gebildet werden. Zur Verringerung der Spannungsbeanspruchung zwischen Membranschicht und Träger sowie deren besseren Verbindung wird ggf. eine Zwischenschicht, wie z.B. Borax, Chrom, Nickel o.ä., genutzt. In diesem Patent wird auch ein Porenfüllmaterial, wie z.B. Polysilicium, Aluminium etc., beschrieben, das am Ende wieder entfernt werden muß. In einer Ausführungsform wird mittels eines Druckverfahrens ("imprint"- und "lift-off"-Technik) mit Hilfe einer Druckform eine Polyamidschicht als Maskenschicht für die Membranschicht

strukturiert oder in einer anderen Ausführungsform die strukturierte Polyamidschicht selbst als Membranschicht genutzt.

Bei der US 5,139,624 werden die Poren naßchemisch hergestellt.

Die Herstellung sehr dünner Membranen ( $< 1 \mu\text{m}$ ) bei Porendurchmessern von  $< 1 \mu\text{m}$ , die allerdings gegen verhältnismäßig hohe Drücke ( $> 1 \text{ bar}$ ) stabil sind, ist mit Hilfe der bisher bekannten Verfahren schwierig und ausschlußanfällig. Die Beschränkung bzgl. der Druckbelastbarkeit, die auch mit der jeweiligen Porosität und Membrandicke zusammenhängt, macht die Filtration mit hohem Durchsatz teuer.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, einen Membranfilter und ein Verfahren zu dessen Herstellung zu schaffen, die die oben erwähnten Nachteile vermeiden. Insbesondere soll ein Filterelement geschaffen werden, das bei hohem Durchsatz mechanisch stabil ist und Druckbelastungen einschließlich Druckschwankungen über eine lange Standzeit aushält.

Diese Aufgabe wird durch die in den Patentansprüchen 1 und 11 angegebenen Merkmale gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Das Verfahren zur Herstellung des Filterelementes besteht aus folgenden Schritten:

- S1) Aufbringen einer Membranschicht auf eine Trägerschicht mittels eines chemischen Dampfabscheideverfahrens;
- S2) Ätzen einer Membrankammer auf der der Membranschicht gegenüberliegenden Seite des Trägersubstrates, so daß noch eine Restschicht des Trägersubstrates verbleibt;
- S3) Erzeugen von Poren in der Membranschicht mittels eines Lithographie- und Ätzverfahrens zur Schaffung einer

perforierten Membran;

- S4) Entfernen der Restschicht durch Ätzen zum Freilegen der Membranschicht;
- S5) wobei die Membranschicht einer zusätzlichen Behandlung zur Erhöhung der mechanischen Belastbarkeit ausgesetzt wird.

Die zusätzliche Behandlung gemäß Schritt S5 kann während Schritt S1 oder in einem späteren Schritt durchgeführt werden. Sie umfaßt eine Druck-, Ionenbeschuß- und/oder Wärmebehandlung mit dem technischen Ziel der Initiierung, Förderung und Durchführung einer Kristallisierung im Membranmaterial und/oder dessen Verdichtung, wodurch jeweils die mechanische Belastbarkeit erhöht wird.

Eine Erhöhung der mechanischen Belastbarkeit bzw. der Festigkeit des Membranmaterials kann neben der Geometrie der Membran durch folgendes erreicht werden:

1. eine innere Vorspannung der Membran, was vorwiegend durch Prozeßparameter bei der Beschichtung im obigen Schritt S1 erreicht wird, und
2. Kristallstrukturen im Membranmaterial.

Eine erhöhte Festigkeit wird bei einem Ausführungsbeispiel dadurch erreicht, daß die Membranschicht eine innere mechanische Vorspannung aufweist. Die Membranschicht ist sozusagen mit dieser Vorspannung über der Membrankammer gespannt und kann dadurch höhere Drücke senkrecht zu ihrer Oberfläche aufnehmen.

Die Vorspannung der Membranschicht wird z.B. durch das verwendete Beschichtungsverfahren zur Aufbringung der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht bestimmt. Besonders geeignet hierfür sind in der Technik bekannte LPCVD-Verfahren ("low pressure chemical vapour deposition"), die bei geringen Prozeßdrücken von ca. 10 - 100 Pa und Temperaturen im Bereich von ca. 400°C - 900°C gefahren werden.

Die innere Vorspannung der Membran reduziert die sogenannte van-Mises-Spannung in der Membran bei Druckbelastungen der Membran wesentlich; in einem Ausführungsbeispiel um ca. 80% der voreingestellten Membranvorspannung. Darüber hinaus reduziert die innere Vorspannung der Membran auch die bei Druckbelastungen auftretenden Dehnungen. Die Vorspannung der Membran soll größer ca. 10 MPa, vorzugsweise größer 100 MPa sein. Dies zusammengekommen (Vorspannung und Kristallstrukturen) trägt wesentlich zu einer erhöhten Druckstabilität (bis weit über 5 bar) sowie einer sehr langen Lebensdauer der Membranen bei. Die Lebensdauer wird beispielsweise in Bezug auf Wechselbeanspruchung (z.B. bei Wechselbetrieb zwischen Filtration und Rückspülung oder Druckstößen) auf weit über 100 bzw. weit über 10000 Belastungszyklen erhöht (Wöhler-Kurve).

Bei einem anderen Ausführungsbeispiel weist die Membranschicht Mikro- und/oder Nano-Kristallstrukturen auf und ist deshalb gegenüber dem Grundmaterial verdichtet, so daß sie ebenfalls eine höhere mechanische Festigkeit aufweist.

Bei der Aufbringung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichten auf Trägerstrukturen bilden sich überwiegend amorphe  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichten, sog.  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Amorphe Strukturen sind äußerst nachteilig, da sich in der Schicht Risse sehr leicht bilden und ausbreiten können. Diese Tatsache beeinträchtigt die wünschenswerte Druckstabilität von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichten erheblich.

Die Ausbildung von Kristallstrukturen im Membranmaterial kann auf verschiedene Wege erreicht werden, nämlich einerseits während des Aufbringens des Membranmaterials auf das Trägermaterial (Beschichtung) und andererseits nach der Aufbringung des Membranmaterials.

Während der Aufbringung des Membranmaterials kann eine gewisse geringe Ausbildung von Kristallstrukturen bzw. Kristallisationskeimen initiiert und gefördert werden.

So nimmt beispielsweise bei dem CVD-Verfahren mit steigender Prozeßtemperatur der kristalline Anteil im Membranmaterial zu (z.B. beim LPCVD-Verfahren mit Temperaturen über 400°C). Außerdem kann die Erzeugung von Kristallisationskeimen im Membranmaterial mit Hilfe eines sog. HWCVD-Verfahrens (Hot Wire CVD) auch bei niedrigeren CVD-Beschichtungstemperaturen initiiert und deutlich verstärkt werden. Beim HWCVD-Verfahren erzeugen sehr heiße (Temperatur größer 1800°C) Tantaldrähte in einer Reaktionskammer nahe der zu beschichtenden Oberfläche freie Radikale von Silan ( $\text{SiH}_4$ ) und Ammoniakteilchen ( $\text{NH}_3$ ), die im Beschichtungsmaterial als Kristallisationskeime dienen und zwar auch für eventuelle weitere Behandlungsschritte.

Die Ausbildung von einigen nm großen Kristallisationskeimen kann durch die Einstrahlung von Radiowellen von ca. 14 MHz auch bei niedrigeren Temperaturen initiiert und gefördert werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Ausbildung von Kristallstrukturen in der Membranschicht ist der Beschuß der Oberfläche mit Ionen, wie z.B. Ar-Ionen, bei Temperaturen von einigen hundert °C. Bei dieser Variante erfolgt der Energieeintrag mit Ausbildung von Kristallisationskeimen durch die auftreffenden Ionen, die ihre Energie in den Auftreffstellen deponieren.

Nach der Aufbringung des Membranmaterials kann der kristalline Anteil durch folgende Maßnahmen ebenfalls deutlich erhöht werden:

- a) Sintern unter Druck oder nahezu drucklos,
- b) Ionenbeschuß
- c) isostatisches Heißpressen
- d) eine Kombination von a), b) und c).

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Filterelementen wird die auf die Si-



Trägerstruktur aufgebraachte  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht (die spätere Membranschicht) durch Energieeintrag (z.B. Erhöhen der Temperatur) gesintert. Bei Temperaturen oberhalb von ca.  $1450^\circ\text{C}$  (und einer Heizzeit von etwa 1 h oder mehr) beginnt das Kornwachstum einzusetzen. Dabei bilden sich längliche  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Körner, sog.  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Die Korngrößen liegen dabei im Bereich von ca. 20 - 50 nm. Mit steigender Temperatur nimmt der  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Anteil schnell zu und erreicht oberhalb von ca.  $1750^\circ\text{C}$  über 90%. Mit dem Sintervorgang geht aufgrund einer Volumenverminderung an den Korngrenzen eine Verdichtung der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht einher. Oberhalb von ca.  $1500^\circ\text{C}$  kann die Dichte bis zu 90% des theoretisch möglichen Wertes erreichen.

Während des Sintervorgangs können Sinterhilfsmittel wie z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und/oder  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (z.B. jeweils ca. 5 Gew.%) zugesetzt werden.

Der Effekt eines derartigen Sintervorgangs auf die mechanische Festigkeit der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht ist u.a. eine deutliche Erhöhung der Zugfestigkeit. Für nicht gesintertes  $\text{Si}_3\text{N}_4$  liegt die Zugfestigkeit bei ca. 500 - 600 MPa, während sie nach dem Sintern über 1100 MPa beträgt. Dies erklärt die deutliche Erhöhung der Druckstabilität der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Membranschicht.

In einer anderen Ausführungsform erfolgt die Heizung des  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  mittels elektromagnetischer Strahlung, z.B. Mikrowellen (oberhalb von z.B. 25 GHz) oder Radiowellen. Ein wesentlicher Vorteil des Sinterns mit elektromagnetischer Strahlung ist, daß die Energie nahezu im gesamten Probenvolumen deponiert wird und nicht wie im herkömmlichen Fall mittels Wärmeleitung von der Oberfläche bzw. Kornoberfläche ins Volumen gelangt. Die Sinterhilfsmittel unterstützen die Energieeinkopplung noch. Bei dieser Variante setzt das Kornwachstum verglichen mit dem vorher beschriebenen herkömmlichen Sinterverfahren bei ca.  $100 - 150^\circ\text{C}$  niedrigeren Temperaturen ein. So beginnt das Kornwachstum hier schon bei ca.  $1350^\circ\text{C}$ , und bei ca.  $1600^\circ\text{C}$  liegt  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zu über 90%

in kristalliner Form vor. Auch die Verdichtung setzt bei entsprechend niedrigeren Temperaturen ein und ist bei entsprechend niedrigeren Temperaturen bei einem Maximalwert von über 90% abgeschlossen. Das Strahlungsmaximum liegt vorzugsweise in der Nähe mindestens eines Maximums der Absorptionskurve des Beschichtungsmaterials.

Bei der Ausbildung der kristallinen Phase ist darauf zu achten, daß ein gewisser amorpher Restanteil (von z.B. höchstens 10%) in der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht verbleibt, da ansonsten die Körner der  $\beta$ -Phase zu groß werden und letztendlich die Schicht wieder spröde wird.

In einer weiteren Ausführungsform kann durch isostatisches Heiß-Pressen die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht weiter verdichtet werden. Der Pressvorgang wird z.B. bei Temperaturen von über  $1000^\circ\text{C}$  und Drücken von über 20 bar durchgeführt. Dieser Prozeß kann auch nach einer Sinterbehandlung erfolgen. Die Kornstrukturen bleiben dabei nahezu unverändert, jedoch nimmt die Porosität deutlich ab und die Zugfestigkeit kann auf Werte von über 1100 MPa ansteigen.

Die beschriebenen Sinterbehandlungen können entweder vor oder nach der Strukturierung der Membranschicht vorgenommen werden.

Das isostatische Heiß-Pressen wird an der nicht strukturierten Membranschicht durchgeführt.

In einer weiteren Ausführungsform dieser Erfindung wird nach der Beschichtung des z.B. Si-Substrats die Beschichtung (z.B.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht), die die spätere Membranschicht bilden wird, vor den Strukturierungsschritten verdichtet. Bei der Aufbringung des zweiten Schicht (hier der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht als späterer Membranschicht) mittels eines LPCVD-Verfahrens bilden sich in der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht mit zunehmender Prozeßtemperatur (meist zwischen  $400^\circ\text{C}$  bis zu  $1400^\circ\text{C}$  und höher) zunehmend Kristallstrukturen, deren Abmessungen kleiner

500 nm sind. Diese Mikro- oder gar Nanokristalle verbessern die Reißbeständigkeit der späteren Membranschicht erheblich. Der Kristallisationsgrad sollte mindestens 10% betragen, vorzugsweise 50% übersteigen. Die Kristallstruktur kann z.B. mittels isostatischen Pressens oder Einstrahlung elektromagnetischer Strahlung mit einem Strahlungsmaximum vorzugsweise in der Nähe mindestens eines Maximums der Absorptionskurve des Beschichtungsmaterials verdichtet (gesintert) werden. Diese Maßnahmen erhöhen die Zugfestigkeit der späteren Membranschicht deutlich, in einigen Fällen um über 100 % gegenüber der nicht verdichteten Schicht.

Die Dicke der Membran ist kleiner 50  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise kleiner 1  $\mu\text{m}$ .

Die Porendurchmesser sind kleiner 50  $\mu\text{m}$  und vorzugsweise kleiner 1  $\mu\text{m}$ . Eine "Elementarzelle" (= eine Flächeneinheit der Membran mit einer Pore) hat eine Fläche  $\geq (2 \text{ Porendurchmesser})^2$ .

Die wesentlichen Eigenschaften des Filterelements sind:

- relativ dünne freitragende Membran mit kleinem Aspektverhältnis (Membrandicke: Porendurchmesser) [ $\Rightarrow$  hoher Durchsatz] sowie
- eine relativ hohe mechanische Festigkeit bzw. Druckstabilität.

Hierfür sind folgende Verfahrensschritte entscheidend:

- das Ätzen in mehreren Schritten, wobei für die Ausbildung der Poren in der Membranschicht eine Restschicht der Trägerstruktur (Si-Schicht) vorerst stehengelassen wird und diese erst nach der Porenbildung (mit oder ohne Zwischenstützstrukturen) entfernt wird sowie
- die Ausbildung einer kristallinen Struktur des Membranschichtmaterials, was die Reißbildung bzw. das Reißwachs-

tum stark hemmt und die Zugfestigkeit sehr erhöht. Dies geschieht außer durch eine geeignete Wahl der Verfahrensparameter für die Beschichtungsprozesse (Temperatur, Verfahrensdruck usw.) durch Sinterprozesse und/oder isostatisches Pressen. Hierbei ist noch anzumerken, daß u.U. die oder weitere Sinterschritte auch nach der Porenbildung in der Membran ausgeführt werden können.

Die innere Vorspannung der Membran reduziert die interne van-Mises-Vergleichsspannung und damit Biegebelastungen in der Membranschicht (in einigen Modellfällen um ca. 300 MPa). Für die Herstellung unserer Filterelemente ist zunächst die Ausbildung kristalliner Strukturen entscheidend. Eine gewisse geringe Vorspannung in der Membranschicht ist (1) bei freitragender Membran notwendig (zu deren "Straffung") und (2) je nach Verfahrensparameter der Beschichtungsprozesse eine nützliche "Begleiterscheinung" (oft ca. 100 MPa oder höher).

Es ist zu erwähnen, daß der Schritt (nach dem Ausbilden der Poren in Membranschicht), bei dem die Restschicht der Si-Trägerstruktur entfernt wird, nicht nur (wie bisher beschrieben) durch einen weiteren Ätzangriff von der Rückseite (der Seite der Trägerstruktur aus), sondern auch durch die ausgebildeten Poren von der Membranseite aus durchgeführt werden kann. Hierbei findet dann unterhalb der perforierten Membranschicht eine Unterätzung statt, bei der die Restschicht entfernt und somit die perforierte Membran freigelegt wird. Die hierfür genutzten Ätzmittel sollen die Membranschicht natürlich nicht angreifen. In Frage kommen hierfür u.a. Trockenätzprozesse mit z.B.  $\text{SF}_6$ ,  $\text{CCl}_2\text{F}_2 + \text{O}_2$ ,  $\text{NF}_3$  und Mischungen von isotrop und anisotrop ätzenden Stoffen.

Durch das Si-Tiefenätzen werden Membrankammern geschaffen, die von je einer freitragenden Membran überspannt werden. Die Umfangsform der Membrankammern ist grundsätzlich nicht

beschränkt. So sind quadratische, rechteckige, rautenförmige Konturen etc. der Membrankammern herstellbar. Allerdings sind die Abmessungen der Membrankammern durch die allgemeine Stabilität des gesamten Filterelements bestimmt, die im wesentlichen durch die Si-Trägerstruktur gegeben ist.

Bei geeigneter Wahl des Si-Substrats können die Flanken der Membrankammern (im Querschnitt betrachtet) senkrecht (z.B. (110)-Si) oder schräg (z.B. (100)-Si) ausgebildet werden.

Festigkeitsuntersuchungen legen eine Ausführungsform nahe, bei der die Flanken schräg ausgebildet sind, da diese Flankengeometrie das Biegeverhalten der Membran unter Druckbelastung verbessert.

Die Festigkeitsuntersuchungen zeigen auch, daß die Druckbelastbarkeit der Membran im wesentlichen von nur einer Seitenlänge der Membrankammer beeinflußt wird. Daher werden in einer bevorzugten Ausführungsform die Membrankammern als lange Schlitzte ausgebildet, da vor allem die kleine Seitenlänge die Druckstabilität und das Bruchverhalten der Membran beeinflußt. Die Spannweiten in dieser Richtung liegen in einer Ausführungsform vorzugsweise in der Größenordnung von etwa 100  $\mu\text{m}$ . Die große Seitenlänge ist im wesentlichen - mit Ausnahme der allgemeinen Stabilität des gesamten Filterelements - nicht beschränkt. So kann sich die schlitzförmige Membrankammer im Prinzip bis über die gesamte Länge des Filterelements erstrecken, was zur Porosität des Filterelements positiv beiträgt.

In weiteren Ausführungsformen kann das Si-Tiefenätzen in mehr als zwei Schritten durchgeführt werden, um z.B. bei größeren Membranspannweiten Zwischenstützstrukturen einzubauen. Dabei kann im ersten Schritt des Si-Tiefenätzens eine größere Grundfläche der späteren Membrankammer strukturiert bzw. geätzt werden, wobei auch hier wieder eine Restschicht des Si-Trägermaterials zunächst stehengelassen

wird. In einem möglichen Verfahren wird nun wie beschrieben die Membran auf der Vorderseite gebildet. Anschließend wird die Restschicht des Si-Trägers auf der Rückseite mit einer Maskenschicht (z.B. Photolack) beschichtet, die danach durch entsprechende Lithographie-Verfahren strukturiert wird. Die so geschaffene Struktur in der Maskenschicht wird im Anschluß daran genutzt, um die durch die strukturierte Maskenschicht zugängliche Restschicht des Si-Trägers durch Ätzung zu entfernen. Die durch die strukturierte Maskenschicht vor der Ätzung geschützten Teile der Restschicht des Si-Trägermaterials bilden nun Zwischenstützstrukturen, die die Stabilität der Membran in der größeren Membrankammer verbessern. Durch diese Ausführungsform kann die Porosität des Filterelements erheblich gesteigert werden.

Dieses Mehrschrittverfahren zur Si-Tiefenätzung kann nach Bedarf gemäß dem gleichen Prinzip auf mehr als die hierin beschriebenen zwei oder drei Ätzschritte ausgedehnt werden. Das Ausführen des ersten Schritts der Si-Tiefenätzung vor Herstellung der Membran verbessert die Parallelisierbarkeit des Fertigungsprozesses für das Filterelement und damit die Wirtschaftlichkeit.

Ein weiterer Vorteil des Mehrschrittverfahrens für die Si-Tiefenätzung ist, daß die vorübergehend vorhandene Restschicht des Si-Trägermaterials die Spannungen in der Membran gut aufnehmen und ableiten kann, was insbesondere bei Membranschichten mit innerer Vorspannung und/oder z.B. bei Vorhandensein von zusätzlichen temporär vorhandenen Zwischenschichten (z.B. metallische Opferschichten wie NiCr, Cu usw.) von Bedeutung ist. Darüber hinaus nimmt diese Restschicht in der Membranschicht temporär auftretende Spannungen auf, die bei der Porenbildung in der Membran entstehen können, da bei der Porenätzung nicht alle Poren gleichzeitig geöffnet werden. Außerdem verbessert die Restschicht die Handhabbarkeit der gesamten Filterelementstruktur während der Filterherstellung. All dies reduziert

den Ausschub erheblich.

Ein weiterer Vorteil (neben u.a. der Parallelisierbarkeit des Prozeßschritts) einer rückseitigen Ätzung vor Ausbildung der Poren in der Membran ist, daß auf diese Weise verhältnismäßig einfach eine Hierarchie von Zwischenstützen geschaffen werden kann.

Beim letzten Ätzschritt zum Freilegen der perforierten Membranschicht wird die Membranseite des Filterelements vor dem Ätzmittel geschützt. Dies geschieht z.B. durch die Verwendung einer sogenannten "Ätzdose", welche die Vorderseite (=Membranseite) der Struktur bedeckt. Eine andere Möglichkeit ist, die Vorderseite mit der perforierten Membran durch ein Mittel wie z.B. Al zu bedecken, das auch zumindest teilweise die Poren füllt. Dadurch wird verhindert, daß beim letzten Ätzschritt entstehender Wasserstoff die Membranschicht zerstört oder die ausgebildete Membranschicht vom Ätzmedium angegriffen und verändert wird. Der Druck von Wasserstoff oder allgemein einer Gasblase in Poren mit einem Durchmesser  $d$  genügt der Faustformel  $P \cong 3,5 \text{ bar} / d_{\mu\text{m}}$ , d.h. bei  $d = 1$  herrscht in der Pore ein Druck von ca. 3,5 bar, bei  $d = 0,5$  ein Druck von ca. 7 bar. Auch diese Maßnahme senkt den Ausschub bei der Herstellung der Filterelemente erheblich.

Im folgenden wird nun eine Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Filterelements beschrieben. Es zeigt:

- Fig. 1 einen Querschnitt eines Membranelementes nach dem ersten Verfahrensschritt;
- Fig. 2 einen Querschnitt nach dem zweiten Verfahrensschritt;
- Fig. 3 einen Querschnitt nach dem dritten Verfahrensschritt;
- Fig. 4 einen Querschnitt eines Ausführungsbeispiels nach dem dritten und vor dem vierten Verfahrensschritt;

schritt des Anspruches 1; und  
 Fig. 5 einen Querschnitt des Ausführungsbeispielles der  
 Fig. 4 nach dem vierten Verfahrensschritt.

Im ersten Verfahrensschritt wird gemäß Fig. 1 eine Membranschicht 1 auf eine Trägerschicht aufgebracht. Die Trägerschicht ist dabei beispielsweise ein Si-Substrat. Das Aufbringen der Membranschicht 1, die beispielsweise ein  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ist, erfolgt vorzugsweise mittels eines Niederdruckdampfabscheideverfahrens (LPCVD-Verfahren). Im dargestellten Ausführungsbeispiel erfolgt dies einseitig. Es kann aber auch zweiseitig erfolgen. Die Dicke der Membranschicht kann beispielsweise 1000 nm oder mehr betragen. Die Trägerschicht 2 kann ein herkömmlicher Si-Wafer sein, wie er aus der Halbleiterindustrie bekannt ist.

Im zweiten Schritt wird gemäß Fig. 2 auf der Rückseite, also der der Membranschicht 1 gegenüberliegenden Seite der Trägerschicht, ein Si-Tiefenätzen durchgeführt. Hierzu wird zunächst die Rückseite mit einer Resistschicht (z.B. einem bekannten Photolack) beschichtet, die anschließend vorzugsweise mit Hilfe von Photolithographie strukturiert wird. Mittels z.B. RIE-Trockenätzen wird die Struktur in der Resistschicht in die darunter liegende Nitridschicht übertragen, woran sich das eigentliche Si-Tiefenätzen mit z.B. NaOH (NaOH-Naßätzen z.B. bei 80°, Ätzzeit ca. 7 - 8 Stunden) anschließt. Dieses naßchemische Ätzen zeigt eine starke Richtungsabhängigkeit der Ätzraten in Bezug auf die Kristallrichtung. Sogenannte {111}-Flächen werden ca. 100-mal langsamer geätzt als andere Flächen, was bei einem (100)-Si-Wafer schräge Flanken 4 mit einem Winkel  $\alpha$  von 54,76° bei (100)-Si liefert. Bei (110)-Si sind die Flanken steiler, d.h. im wesentlichen vertikal. Die Ätzrate liegt bei ca. 1  $\mu\text{m}$  / Minute. Dieser Ätzschritt wird in einer Ausführungsform bei einer Restdicke der Si-Trägerschicht von ca. 30  $\mu\text{m}$  gestoppt, so daß eine Restschicht 5 stehen bleibt. Bei diesem Schritt dünnt sich übrigens die Nitridschicht ab auf z.B. ca. 600 - 800 nm.



Im dritten Hauptschritt (S3) wird zunächst eine sogenannte metallische Opferschicht, wie z.B. NiCr, Cu etc., in einer Dicke von der Größenordnung 150 nm aufgebracht, die bei der Strukturierung der eigentlichen Membranschicht, der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht, als Ätzmaske dienen wird. Zur Verbesserung der Justierbarkeit des gesamten Wafers kann dann z.B. Gold (Au) aufgetragen werden und photolithographisch und naß-chemisch - wie bekannt - z.B. zu Kreuzen oder ähnlichen Markierungen strukturiert werden. Diese Markierungen weisen ein hohes Kontrastvermögen auf, wodurch der Wafer besser positioniert werden kann. In der üblichen Weise wird nun eine aufgebraachte z.B. ca. 500 nm dicke getemperte Lack-schicht lithographisch zu dem gewünschten Porenmuster strukturiert.

Die Übertragung des Porenusters in die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Membranschicht erfolgt in einer Ausführungsform in zwei Trockenätz-Schritten: im ersten Teilschritt (S3-1) wird mittels z.B. Ar-IBE (Ar Ion Beam Etching) die Lackstruktur in die metallische Opferschicht übertragen und im zweiten Teilschritt (S3-2) wird z.B. mittels ECR-RIE (Ätzgas z.B.  $\text{CF}_4/\text{O}_2$ ) die Porenstruktur in der metallischen Opferschicht in die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Membranschicht übertragen (vgl. Fig. 3).

Im vierten Hauptschritt (S4) wird nun das rückseitige Si-Tiefenätzen abgeschlossen, d.h. die Restschicht 5, die in diesem Fall ca. 30  $\mu\text{m}$  beträgt, wird entfernt, um die Membranschicht 3 von unten freizulegen. Dabei kann zunächst die restliche metallische Opferschicht aus dem Hauptschritt S3 entfernt werden, um die Einleitung etwaiger Spannungen von dieser Opferschicht in die Membran zu vermeiden. Dieser Si-Tiefenätzschritt wird z.B. mit TMAH (Tetramethylammoniumhydroxid) bei ca. 80°C und in einer Ätzspanne von ca. 1 Stunde durchgeführt, weil TMAH  $\text{Si}_3\text{N}_4$  weniger angreift als z.B. NaOH.

Bei Porendurchmessern unterhalb ca. 1  $\mu\text{m}$  kann die auftretende Gasbildung bei diesem Ätzschritt zum Zerreißen der Membran

führen. Daher wird in einer Ausführungsform die Membran mit Hilfe einer sogenannten "Ätzdose" vor dem Ätzmedium geschützt. Hierzu wird die Membranseite des Wafers dicht mit einem z.B. petrischalenartigen Behälter verbunden. In einer weiteren Ausführungsform werden die Poren mit einem Material, wie z.B. Al, verfüllt (und dabei auch die Vorderseite der Membran bedeckt), um das Zerreißen durch Gasbildung zu vermeiden. Nach Beendigung des Si-Tiefenätzens wird dieses Material, z.B. durch ein anderes Ätzverfahren, sonstige chemische Behandlung oder z.B. einfaches Erhitzen, von der Vorderseite der Membran und aus den Poren entfernt.

Während des ersten Schrittes S1 oder bei einem späteren Schritt wird die Membranschicht einer separaten Behandlung (nämlich einer Druck-, Ionenbeschuß- und/oder Wärmebehandlung) unterzogen. Vorzugsweise erfolgen die Ionenbeschuß- und/oder Wärmebehandlung gleichzeitig mit dem Aufbringen der Membranschicht, also im Schritt S1, oder zu einem späteren Zeitpunkt, wie beispielsweise erst nach dem Schritt S4. Isostatisches Heißpressen wird vorzugsweise zwischen den Schritten S1 und S2 ausgeführt.

Zum Abschluß werden die auf dem Wafer noch vereinigten Filterelemente, z.B. durch übliches Sägen oder Brechen, entlang vorher durch z.B. Ätzung geschaffenen Bruchkanten (Sollbruchstellen) vereinzelt.

Die Membrankammern 3 können - wie schon erwähnt - von der Rückseite aus betrachtet viele verschiedene Konturen aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform hat die Membrankammer die Form eines langen Schlitzes, der zum größten Teil von einer Membran überspannt wird. Ein Kammerschlitz kann z.B. eine Länge von ca. 2100  $\mu\text{m}$  und Breite von 100  $\mu\text{m}$  aufweisen.

Um die Porosität bzw. Membranfläche pro Filterelement zu erhöhen, können gemäß einer Ausführungsform Hauptmembrankammern größerer Breite ( $> 100 \mu\text{m}$ ) geschaffen werden, indem

in Abständen von ca. 100  $\mu\text{m}$  kleinere Zwischenstützen 8 eingefügt werden. Dies kann geschehen, indem der Schritt S2 über eine größere Fläche durchgeführt wird. Danach wird dieses Si-Tiefenätzen gestoppt, diese Restschicht, die auch eine größere Dicke als 30  $\mu\text{m}$  aufweisen kann, wiederum geeignet (mit oder ohne eine dünne metallische Opferschicht) strukturiert usw. Dies kann mehrfach wiederholt werden (Schritte S2-i,  $i = 1 \dots n$ ), um zunehmend komplexer gestaltete Zwischenstützen zu erzeugen. Es ist jedoch vorzuziehen, daß aus den schon genannten Gründen vor Ausbildung der Poren 6 stets eine Restschicht 5 bestehen bleibt, die erst zuletzt entfernt wird.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Filterelementes mit folgenden Schritten:

2.9.03

- S1) Aufbringen einer Membranschicht auf ein Trägersubstrat mittels eines chemischen Dampfabscheidungsverfahrens (CVD-Verfahren),
- S2) Ätzen einer Membrankammer auf der der Membranschicht gegenüberliegenden Seite des Trägersubstrates, so daß noch eine Restschicht des Trägersubstrates verbleibt,
- S3) Erzeugen von Poren in der Membranschicht mittels eines Lithographie- und Ätzverfahrens zur Schaffung einer perforierten Membran,
- S4) Entfernen der Restschicht durch Ätzen zum Freilegen der Membranschicht,
- S5) wobei die Membranschicht während Schritt S1 oder in einem späteren Schritt einer zusätzlichen Behandlung zur Erhöhung der mechanischen Belastbarkeit ausgesetzt wird.

geht auch  
mit physik.  
Ätschritte  
is f B, später

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung zur Erhöhung der mechanischen Belastbarkeit eine Wärmebehandlung ist, die beim Aufbringen der Membranschicht in einem Temperaturbereich von ca. 100-900°C und bei einem Prozeßdruck von ca. 5-100 Pa durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt der Wärmebehandlung ein Sintern bei Temperaturen von oberhalb ca. 1450°C ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung mittels elektromagnetischer Strahlung im Radiowellen- oder Mikrowellenbereich

durchgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrowellen im Frequenzbereich oberhalb 25 GHz liegen, vorzugsweise in einem Frequenzbereich, bei dem das Material der Membranschicht ein Maximum seiner Absorptionskurve hat.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt der Wärmebehandlung ein isostatisches Heißpressen bei Temperaturen von über ca. 1000°C und Drücken von über 20 bar beinhaltet.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt des isostatischen Heißpressens zeitlich vor dem Schritt S3 nach Anspruch 1 durchgeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Membranschicht nach Schritt S3 von Anspruch 1 gegenüber Ätzmittel geschützt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Membranschicht durch eine feste Abdeckung geschützt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Membranschicht durch ein Beschichtungsmaterial geschützt wird, welches nach Schritt S4 von Anspruch 1 wieder entfernt wird.
11. Filterelement mit einer Membranschicht (1) und einer Trägerschicht (2), wobei die Membranschicht (1) eine Vielzahl von Perforationen (6) aufweist, dadurch gekennzeichnet,  
daß in der Trägerschicht (2) eine Membrankammer (3) freigelegt ist,  
daß die Membranschicht (1) die Membrankammer (3) überspannt und

daß die Membranschicht (1) eine verdichtete und/oder mindestens partiell kristalline Struktur mit einer gegenüber dem Ausgangsmaterial der Membranschicht erhöhten Festigkeit aufweist.

12. Filterelement nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die erhöhte Festigkeit der Membranschicht (1) durch eine innere mechanische Vorspannung erzeugt wird.
13. Filterelement nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Membranschicht (1) Mikro- und/oder Nano-Kristallstrukturen aufweist und/oder verdichtet ist.
14. Filterelement nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägersubstrat (2) mehrere Membrankammern (3) aufweist, die jeweils von ein und derselben Membranschicht (1) überspannt sind.
15. Filterelement nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Membrankammer (3) in Draufsicht viereckig ist.
16. Filterelement nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Membrankammer (3) in Draufsicht die Form eines Schlitzes hat, dessen Länge mindestens das Doppelte von dessen Breite beträgt.
17. Filterelement nach einem der Ansprüche 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß zwei einander gegenüberliegende Flanken (4) der Membrankammer (3) unter einem Winkel von  $\leq 90^\circ$  zur Membranebene verlaufen.
18. Filterelement nach einem der Ansprüche 11 bis 17, dadurch gekennzeichnet,

daß für einen Quotienten aus Dicke D der Membran und Porendurchmesser P folgende Beziehung gilt:  $0,01 < D/P < 100$ , wobei für die Dicke D der Membran gilt:  $0,01 \mu\text{m} < D < 100 \mu\text{m}$ .

19. Filterelement nach einem der Ansprüche 11 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Poren im wesentlichen kreisförmig sind und einen Durchmesser in der Größenordnung zwischen  $0,01 \mu\text{m}$  und  $100 \mu\text{m}$  aufweisen.
20. Filterelement nach einem der Ansprüche 11 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran (1) auf ihrer zur Membrankammer (3) weisenden Seite an mindestens einer Zwischenabstützung (8) aufliegt, deren Dicke kleiner ist als die Dicke des Trägersubstrates.
21. Filterelement nach einem der Ansprüche 11 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Membrankammer (3) im wesentlichen über die gesamte Fläche des Filterelements erstreckt.
22. Filterelement nach einem der Ansprüche 11 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägersubstrat aus der Gruppe folgender Stoffe ausgewählt ist: Si,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Titanoxide und andere Titanverbindungen, Magnesiumoxid, Zirkoniumoxid, Nickel, Chrom, Ni-Chrom-Verbindungen,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC, Yttriumverbindungen und daß die Membranschicht aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$  besteht.

Zusammenfassung

Das Verfahren zur Herstellung eines Filterelementes enthält folgende Schritte:

- S1) Aufbringen einer Membranschicht (1) auf ein Trägersubstrat (2) mittels eines chemischen Dampfabscheideverfahrens;
- S2) Ätzen einer Membrankammer (3) auf der der Membranschicht (1) gegenüberliegenden Seite des Trägersubstrates (2), so daß noch eine Restschicht (5) des Trägersubstrates (2) verbleibt;
- S3) Erzeugen von Poren (6) in der Membranschicht (1) zur Schaffung einer perforierten Membran;
- S4) Entfernen der Restschicht (5) durch Ätzen zum Freilegen der Membranschicht (1),
- S5) wobei die Membranschicht (1) zusätzlich einer Behandlung, nämlich einer Druck-, Ionenbeschuß- und/oder Wärmebehandlung, ausgesetzt wird, um ihr eine Kristallstruktur mit einer gegenüber dem Grundmaterial der Membranschicht (1) erhöhten mechanischen Festigkeit und/oder eine verdichtete Struktur zu geben und vorzugsweise eine innere mechanische Vorspannung in ihr zu erzeugen (Fig. 5).



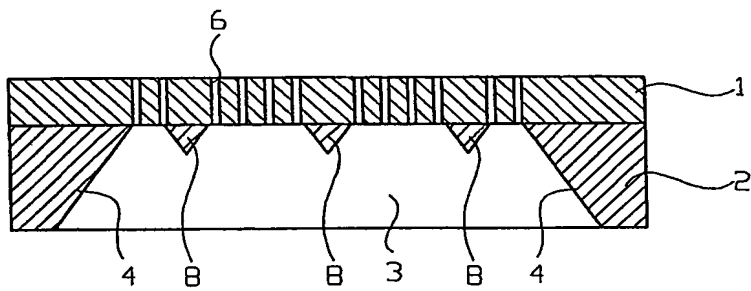


Fig. 5

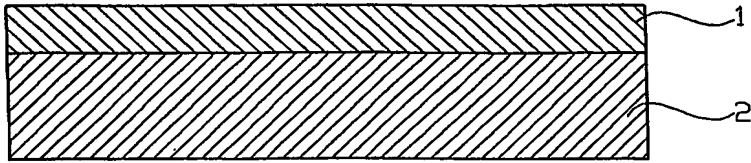


Fig. 1

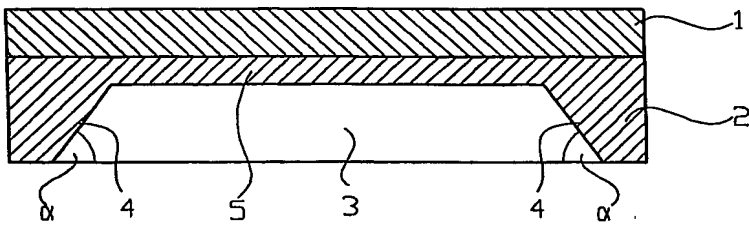


Fig. 2

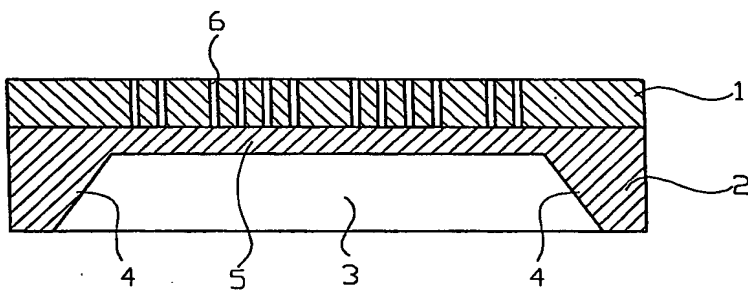


Fig. 3

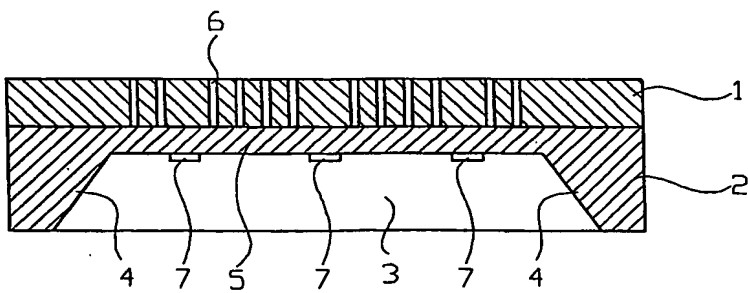


Fig. 4

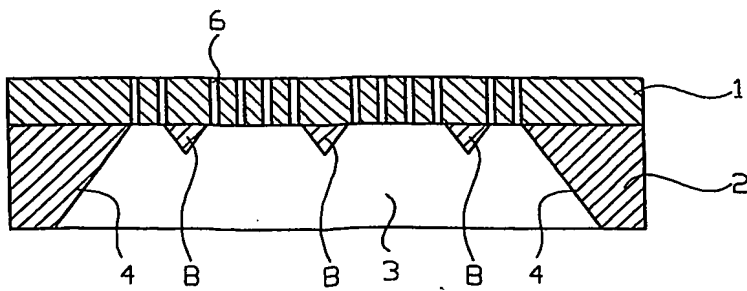


Fig. 5

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**